A kémiatudomány magyar klasszikusai

Szerkeszti: GÁL MIKLÓS

Keszei Ernő egyetemi tanár a klasszikus és a modern reakciókinetikáról írott, eredetileg csak angol nyelven közölt tanulmányát magyar nyelven adjuk közzé Lapunkban. A szerző rendkívül didaktikus áttekintést ad a reakciókinetika másfél évszázados történetéről, Polányi Mihály (Budapest, 1891 – Northtampton, 1976) úttörő munkásságáról és az átmenetiállapot-elmélet napjainkban is frontvonalbeli elméleti és kísérleti módszereiről. Olvasóink figyelmébe ajánljuk a Polanyiana folyóirat 12 (1–2), 1–189 (2003) füzetét, amelyben élvonalbeli tudósaink adnak számot magyarul és tükörfordításban angolul is a neves fizikokémikus (P. M.) a kémia más területén is elért világra szóló eredményeiről.

A szerkesztő

Polányi Mihály úttörő szerepe a reakciókinetika legsikeresebb elméletének kialakulásában

KESZEI ERNŐ*

Bevezetés

A kémiai kinetika a reakciók időbeli lefolyásával, a különböző reakciók jelentősen eltérő sebességének magyarázatával, a hőmérséklet, a nyomás vagy az oldószer tulajdonságainak reakciósebességekre gyakorolt hatásával foglalkozik. Bár a XVIII. század közepe óta számos tudós intenzíven tanulmányozta a területet, sokáig nem született olyan elmélet, amely gyakorlati szempontból hasznos és elméleti szempontból is következetes lett volna egyszerre. A változás akkor következett be, amikor *Polányi Mihály* (eleinte *Henry Eyring* amerikai kémikussal közösen, később mindegyikük egymástól függetlenül dolgozva) kifejlesztette az átmenetiállapot-elméletet (TST). Az elmélet még ma, hetven évvel keletkezése után is biztosítja a reakciókinetikai kísérletek értelmezésének alapelveit.

A közleményben az átmenetiállapot-elmélet fejlődéstörténetének rövid összefoglalását követően részletesebben áttekintjük a *Polányi* és *Eyring* által javasolt alapvető elképzeléseket, majd ismertetjük magát az elméletet és annak kémiai jelentőségét. Végül bemutatjuk az átmeneti állapot kísérleti megfigyelésével kapcsolatos modern eredményeket.

Reakciókinetikai elméletek 1930-ig

Kémiai reakciók időbeli változásaira az első kvantitatív megállapítást *Ludwig Wilhelmy* fogalmazta meg 1850-ben, mikor a szőlőcukor hidrolízisét tanulmányozva a reakció sebességére differenciálegyenletet írt fel (*Wilhelmy* 1850). Ezt az eredményt az A és B anyag közötti reakciókra általánosan az alábbi reakcióegyenlet szerint írhatjuk fel:

$$A + B \rightarrow \text{termékek}$$

Az [A] koncentráció idő szerinti deriváltjára (a modern jelölést használva) a következő egyenlet írható:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \qquad (1)$$

A mai napig ezt a differenciálegyenletet használjuk két molekula között lejátszódó elemi reakciók leírására. Ezeket bimolekulás reakcióknak nevezzük, és a k-val jelölt mennyiség a (bimolekulás) sebességi állandó, nemrégiben javasolt elnevezéssel sebességi együttható. A kísérletek megmutatták, hogy k független a két reagáló anyag, [A] és [B] koncentrációjától, de a hőmérséklettel általában gyorsan növekszik. Míg évtizedekig nem volt kvantitatív magyarázat az egyes reakciók igen különböző sebességei közötti nagy eltérésre, léteztek olyan formális összefüggések, amelyek próbálták leírni a k sebességi együttható T hőmérséklettől való függését. Az első empirikus képletet *Marcelin Berthelot* publikálta (1862), amelyet majd ötven éven keresztül használtak:

$$k = A \cdot e^{DT} \qquad (2)$$

Leopold Pfaundler (1867) megkísérelt molekuláris magyarázatot adni a hőmérsékletfüggésre, magas hőmérsékletű gázok disszociációs reakcióinak egyensúlyából kiindulva. Azt feltételezte, hogy csak az elegendő energiával rendelkező molekulák képesek reagálni, a kisebb energiájú molekulák reakció nélkül ütköznek. *Pfaundler* nem utalt *Maxwellnek* a molekulák energiaeloszlásával kapcsolatos eredményeire, bizonyítását *Clausius* kvalitatív érvelésére alapozta. Az ő sajátos elképzelését a későbbiekben egyedül *van't Hoff* méltatta. *Jacobus Hendricus van't Hoff* volt

* Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Budapest

az, aki kémiai reakciók egyensúlyi állapotára vonatkozó termodinamikai törvényszerűségekből új összefüggést származtatott a hőmérsékletfüggésre (*van't Hoff* 1884) arra az esetre, amikor a reakcióhoz szükséges kritikus energia független a hőmérséklettől:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (3)$$

(Az első kémiai Nobel-díjat *van't Hoff* kapta 1901-ben reakciókinetikai eredményeiért.) A (3) egyenlet molekuláris szintű magyarázatát *Svante Arrhenius* (1889) adta meg. *Boltzmann* energiaeloszlását felhasználva vezette be az exponenciálist faktort az egyenletbe, és *E*-t elnevezte aktiválási energiának. Az *E*-nél kisebb energiával rendelkező molekulák nem „aktívak" abban az értelemben, hogy nem alakulnak át az ütközések során. Mivel a (3) egyenletet *Arrhenius* népszerűsítette, a mai napig Arrhenius-egyenletnek nevezik. Ez szintén egy empirikus egyenlet, mivel az *A* (ún. preexponenciális faktor) konstansnak nincsen semmilyen fizikai jelentése, bár ez a konstans felelős az egyes reakciók sebességének nagy változatosságáért is.

Kémiai reakciók sebességét az empirikus leíráson túlmenően elsőként *René Marcelin* francia tudós (1915) értelmezte elméleti alapon, aki az első világháború alatt fiatalon, a harcok során vesztette életét. Termodinamikai és kinetikai elveket is használva *N* atomi részecske között lejátszódó kémiai reakciót 2*N* dimenziós fázistérben írt le, alkalmazva a *Gibbs* által javasolt statisztikus fizikai módszereket. Elméleti tárgyalásának alapjai helyesek és elegánsak voltak, de a kapott egyenletek megoldása – úgy, hogy gyakorlati fontosságú eredményeket is szolgáltassanak – abban az időben nem volt lehetséges. *Herzfeld* (1925), *Tolman* (1927), valamint *Fowler* (1929) egy évtizeddel később továbbfejlesztették ötleteit, és gyakorlatilag vázolták a TST alapjait, de ugyanazzal a problémával szembesültek; nem voltak képesek gyakorlatban is használható numerikus megoldást adni.

A fent említett elméleti erőfeszítések a mechanika mozgásegyenletein és a statisztikus fizika eredményein alapultak, időközben azonban született egy eltérő közelítés is, amely gázok kinetikus elméletén alapult. Ezt az elméletet *ütközési elméletnek* nevezték (*Lewis*, 1918). Az elmélet modellrendszere két rugalmas gömb ütközése volt, amelyek között reakció akkor játszódik le, ha az energiájuk meghaladja az *E* aktiválási energiát, egyébként – ha ennél kevesebb az energiájuk – rugalmas ütközés után tovább repülnek. Az így kapott egyenlet a bimolekulás sebességi együtthatóra:

$$k = Z_{AB} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (4)$$

Az exponenciális faktor szintén a Boltzmann-eloszlásból származik, Z_{AB} pedig az ütközési faktor, A és B molekula ütközési gyakorisága, amely a kinetikus gázelméletből számítható. Ez az eredmény elég jó értékeket szolgáltat a sebességi együtthatóra egyatomos részecskék között – ahogy az alapvető feltevésekből várható –, de gyakran több nagyságrendnyi eltérés mutatkozik bonyolultabb szerkezetű molekulák közötti, gyakorlati szempontból érdekes reakcióknál. Így ez nem tekinthető a kémiai reakciók általános elméletének.

Polányi Mihály szerepe a kémiai reakciók sebességének elméletében

Polányi Mihály tudományos karrierjében jelentős szerepet játszott doktori értekezése (1917). Ennek hatása kimutatható az átmenetiállapot-elmélet kifejlődésében is, amely valószínűleg *Polányinak* a kémia területén elért legnagyobb eredménye. A disszertációjában megfogalmazott merész ötlet és a molekuláris kölcsönhatások iránt megnyilvánuló érdeklődésének további nyomonkövetésére idézzük fel 1921-es berlini előadását a molekulák közti nagy hatótávolságú (adszorpciós) kölcsönhatásról. Az előadás utáni megbeszélésen kiderült, hogy sem *Nernst*, sem *Einstein* nem hitt az ilyen hosszú távú kölcsönhatások létezésében, mivel ez a *Bohr* által kidolgozott atomelmélet szerint nem volt lehetséges.

Polányit ez az élmény nagyon elkedvetlenítette, de mindezek ellenére sem adta fel úttörő elképzeléseit. Ezt bizonyítja a nagy hatótávolságú intermolekuláris erők – *London* által később továbbfejlesztett – kvantummechanikán alapuló magyarázatáról *Londonnal* közösen írt cikke is (*Polányi* és *London* 1930). Eközben részt vett kémiai reakciók elemi molekuláris szintű leírását célzó elméleti erőfeszítések újjáélesztésében, amint ez a *Wignerrel* közös cikkükből is kiderül (*Polányi* és *Wigner* 1925).

A döntő lépés a sikeres kinetikai elmélet felé akkor történt, amikor *Polányi* a reaktív rendszerekben lévő molekuláris kölcsönhatások számítására a London-elmélet által felkínált új eszközöket alkalmazta. Ebben az időszakban kapcsolódott be *Henry Eyring*, az amerikai állami ösztöndíjas a laboratóriumban folyó kutatásokba. Elkezdtek együtt dolgozni az aktiválási energia, és ezzel összefüggésben a potenciálisenergia-felületek (angolul *potential energy surface;* PES) kvantummechanikai számításán egyszerű gázfázisú kémiai reakciókra. Közös eredményeiket először rövid összefoglaló („vorläufige Mitteilungen") formájában közölték a *Naturwissenschaften* magazinban (*Polányi* és *Eyring*, 1930), majd később a *Zeitschrift für physikalischen Chemie*-ben (*Polányi* és *Eyring*, 1932) fejtették ki őket részletesen. *Wigner* és *Pelczer* ekkor hasonló témán dolgozott a berlini Polányi-laboratóriumban, és a PES számítások új módszerén alapuló tanulmányt publikáltak az *orto-* és *para*-hidrogén közötti egyensúlyi reakcióról (*Pelczer* és *Wigner* 1932). *Polányi Mihály* ekkor költözött Berlinből Manchesterbe, de továbbra is a TST gyakorlati alkalmazhatóságával foglalkozott, ahogy *Henry Eyring* is tette, miután visszatért az Egyesült Államokba. Alapvető cikkeiket a témáról 1935-ben publikálták, amelyekben részletesen kifejtik a később átmenetiállapot-elmélet néven ismertté vált elméletet. Meglepő, hogy bár a cikkeket két különböző ember írta különböző helyen, mégis milyen közel áll egymáshoz a két magyarázat (*Evans* és *Polányi*, 1935; *Eyring*, 1935).

Az átmenetiállapot-elmélet

Az átmenetiállapot-elmélet a mai formájában több tudós együttes munkája eredményének tekinthető. Az előző rész végén említett mindkét cikk tisztelettel adózik *Tolmannak* (1927), *Herzfeldnek* (1925), *Pelczernek* és *Wignernek* (1932), valamint *Polányinak* és *Wignernek* (1928). Ezen túlmenően *Polányi* megemlíti saját úttörő munkáját (*Polányi* 1920), *Eyring* pedig *Fowler* könyvét (1929) is. Elmondhatjuk azonban, hogy a gyakorlatban is sikeresen használható elmélet kidolgozóinak mindegyike egy ideig *Polányi Mihály* berlini laboratóriumában tevékenykedett. Az elmélet a reagáló rendszer potenciálisenergia-felületeinek kvantummechanikai számításain alapul. Az *1. ábrán* láthatók egy ilyen felület alapvető jellemzői az A atom és a BC-molekula közötti kollineáris reakció, az úgynevezett B-atom kicserélődési reakció esetén:

$$A + BC \rightarrow AB + C \qquad (5)$$

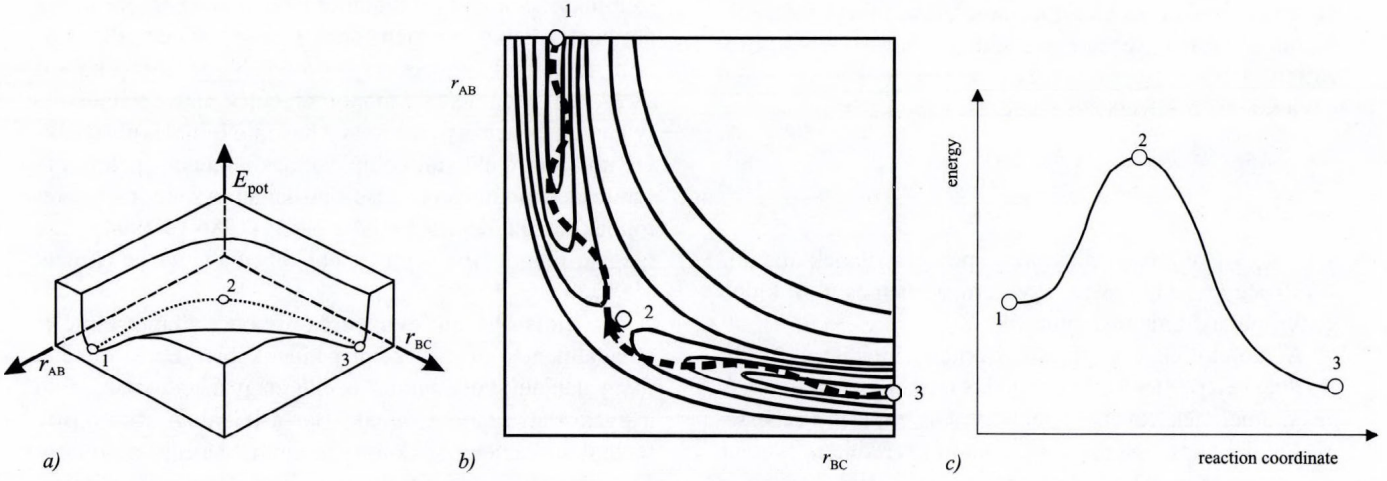
Az 1-gyel jelzett pontban a BC-molekulában a B és C atom egymástól az egyensúlyi távolságban helyezkedik el. Ekkor az A és B közti távolság nagy, köztük gyakorlatilag nincs kölcsönhatás, a B-atom pedig a BC-molekulában van kötve. Nyilvánvalóan ez az (5) reakció kiindulási állapota. Hasonlóképpen a 3-mal jelölt pont a reakció végállapota. A potenciálisenergia-felület alakján az 1-gyel jelzett hely környékén az AB kétatomos molekula (Morse-féle) potenciális energia profilja látható, míg 3-nál a BC kétatomos molekula hasonló potenciálisenergia-profilja. A potenciális energia r_{AB} és r_{BC} magtávolságok függvényeként folytonos felületet alkot, amelyet az A-, B- és C-atomot tartalmazó reagáló rendszer potenciálisenergia-felületének nevezünk.

Kollineáris reakció esetén ez egy háromdimenziós felület. (Ha a három atom nem kollineárisan (egy vonal mentén) rendeződik, a három atom konfigurációjának teljes leírásához szükséges még egy szög-változó is, amelyet nem egyszerű szemléltetni, és még bonyolultabb kiszámolni.) Ez a felület levetíthető egy síkra, ami egy magassági adatokat mutató vonalas topográfiai térképhez hasonló ábrát eredményez. A „magassági vonalak" ezen a térképen az azonos potenciálisenergia-értékeket jelölik. A kétdimenziós vetület könnyen lerajzolható, emellett a völgyben az 1 és 3 pont közötti alakulása is jól látható (*1.b ábra).*

A reakció folyamán a reaktáns molekulák atommagjai mindig felvesznek valamilyen pozíciót, ezért a „reakcióút" folytonos görbeként jelenik meg a potenciálisenergia-felületen. Az (5) kollineáris reakció esetén egy oszcilláló BC molekula közelít az A-atom felé. A megfelelő reakcióutat a mozgás irányát jelölő nyíllal ellátott szaggatott vonal jelzi az *1.b ábrán*. Ha ezt a reakcióutat egy egyenes koordinátatengely mentén rendezzük el, a függőleges tengelyen pedig a potenciális energiát ábrázoljuk, akkor a reakció energiaprofilját kapjuk, amint azt az *1.c ábra* is mutatja. A reakció „topográfiája" erről a diagramról könnyen leolvasható; a reagáló rendszernek át kell jutnia egy potenciálgáton, hogy eljusson a termékállapotba.

A gát tetejének (az ábrán 2-vel jelölve) a reaktánsok energiaszintjétől (1-gyel jelölve) mért magasságát aktiválási energiának nevezzük. A gát teteje a háromdimenziós felületen egy nyeregpont, amelyet az *1.a* és *1.b ábrán* is 2-vel jelöltünk. A reakcióút mindig a nyeregfelület környezetében halad át a gáton. Tágabb értelemben a nyeregpont környékén átmenő, a reakciókoordinátára merőleges felületet nevezzük átmeneti állapotnak. Az átmeneti állapot jellemzője, hogy ha a reagáló részecskékből álló rendszer ezen áthalad, akkor belőle termék keletkezik. Szűkebb értelemben véve az *1.a* és *1.b ábra* nyeregpontját, illetve az *1.c ábra* gátjának tetejét hívjuk átmeneti állapotnak.

Polányi és *Eyring* újítása abban rejlett, hogy kiszámolták a potenciálisenergia-felületet azzal a közelítéssel, hogy a reagáló rendszer elektronszerkezete minden atommag konfigurációban egyensúlyi állapotba rendeződik (ez a Born–Oppenheimer-közelítés), és a számításokat a *London* által bevezetett egyszerűsített kvantummechanikai



1. ábra. a) Az A + BC → AB + C kollineáris reakció (melynek során mind a három atom egy egyenes mentén helyezkedik el) E_{pot} potenciális energiája az A- és B-atomok közötti r_{AB} távolság, valamint a B- és C-atomok közötti r_{BC} távolság függvényében ábrázolva. *b)* Ugyanaz a potenciálisenergia-felület az $r_{AB} - r_{BC}$ síkra vetítve szintvonalas ábrázolásban. A reakciókoordinátát vastag szaggatott vonal jelöli. A nyíl a reagáló rendszer útját mutatja a reaktánsoktól a termékek felé. *c)* A potenciális energia a reakciókoordináta függvényében.
A számok jelentése: 1: kiindulási állapot, 2: a felület nyeregpontja, 3: végállapot.

módszer segítségével végezték el. A számításokat követően egymástól függetlenül kifejlesztettek egy formalizmust, amely úgy írja le a reagáló rendszer útját, mint a nyeregponton át egy egyszerű harmonikus koordináta mentén történő mozgást. Végül feltételezték, hogy létezik egy kváziegyensúly a reaktánsok és az átmeneti állapot (vagy aktivált komplex, ahogy *Eyring* nevezte) között, ami a felület nyeregpontjának felel meg. A reakciókinetika története során ezek a közelítések tették először lehetővé gyakorlati szempontból fontos sebességi állandók kiszámítását elméleti alapokon.

A „reakció mechanizmusa" az átmenetiállapot-elmélet szerint így írható:

$$A + BC \leftrightarrow (ABC)^{\ddagger} \rightarrow AB + C \qquad (6)$$

Az $(ABC)^{\ddagger}$ képlet jelenti az átmeneti állapotot. Ennek koncentrációja kifejezhető a (6) reakcióegyenlet első reakciójának $K^{\ddagger}$ egyensúlyi állandójából:

$$K^{\ddagger} = \frac{[(ABC)^{\ddagger}]}{[A][BC]} \qquad (7)$$

$$[(ABC)^{\ddagger}] = K^{\ddagger}\,[A]\,[B]\,, \qquad (8)$$

ahol a szögletes zárójel koncentrációkat jelöl. A $K^{\ddagger}$ egyensúlyi állandó a statisztikus termodinamika segítségével a szokásos módon kifejezhető:

$$K^{\ddagger} = \frac{Q_{(ABC)^{\ddagger}}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} \qquad (9)$$

A képletben Q_X a standard moláris kanonikus partíciós függvény, R a gázállandó, T a hőmérséklet és E_0 a reakcióenergia $T = 0$ K hőmérsékleten, azaz $E_0 = E_0\,(ABC^{\ddagger}) - E_0\,(A) - E_0\,(B)$. Ha ismert az átmeneti állapotban a stacionárius koncentráció, akkor csak ezen állapot bomlási sebességére van szükség. Ez a sebesség számítható pl. úgy, hogy a reakciókoordináta mentén lejátszódó harmonikus rezgést kiemeljük a partíciós függvényből (a fennmaradó részt jelölje $Q_{\ddagger}$), átalakítjuk egy Δ hosszúság mentén történő transzlációvá, és ebből a transzlációs mozgásból kifejezzük a bomlási sebességet. Kiderül, hogy a meghatározatlan Δ transzlációs távolság kiesik, így a sebességi együtthatóra a következő kifejezést kapjuk:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_0}{kT}}\,, \qquad (10)$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó, h pedig a Planck-állandó. A (10) egyenlet szépsége egyszerűségében és a jól kidolgozott elméleti alapokban rejlik.

A molekulák komplikált szerkezetének strukturális részleteire a partíciós függvényeket tartalmazó faktor érzékeny, amelynek következményeként az elmélet a sebességi állandóra korábban soha nem látott jó eredményeket ad.

Az átmenetiállapot-elméletet használhatjuk bármilyen folyamatra, amelynek során a reagáló rendszernek potenciálgáton kell átkelnie, mint pl. a viszkózus áramlás vagy a diffúziókondenzált fázisokban. Az alkalmazási területek részletes leírása megtalálható az *Eyring* és munkatársai által írt könyvben (1942). Látszólagos egyszerűségének és gyakorlati alkalmazhatóságának ellenére hosszú időbe telt, amíg az átmenetiállapot-elmélet szélesebb körben elterjedt a kémikusok körében. Mivel eléggé új kvantummechanikai módszereken és a kémikusok által kevésbé ismert statisztikus fizikai meggondolásokon alapult, az elmélet megértését „aktivációs gát" nehezítette. Csak a huszadik század ötvenes éveinek végén vált lassan az egyetemi tananyagok részévé.

Az elmélet elfogadását tovább hátráltatta, hogy az aktivált állapotnak vagy aktivált komplexnek hívott feltételezett képződmény létezését nem lehetett kísérletileg igazolni. Már az elmélet születésének pillanatában világos volt, hogy az átmeneti állapot élettartama a molekuláris rezgések periódusidejének tartományába esik, amely pikoszekundumos vagy még kisebb nagyságrendet jelent. A harmincas, de még az ötvenes években sem volt elképzelhető ilyen időfelbontású mérési módszer. Az első indirekt bizonyíték az átmeneti állapot létezésére *Polányi Mihály* fiától, *John C. Polanyi*tól származik a hetvenes évekből, amiért 1986-ban Nobel-díjban részesült. *John C. Polanyi* és munkatársai (az eredetileg *Polányi Mihály* által kifejlesztett módszerrel) híg lángokat tanulmányoztak például a következő reakció esetén:

$$F + Na_2 \rightarrow NaF + Na^* \qquad (11)$$

Az elmélet szerint ez a reakció a $(F{\cdots}Na{\cdots}Na)^{\ddagger}$ átmeneti állapoton keresztül valósul meg. Detektálták a gerjesztett állapotú Na* fluoreszcens jelét és azt találták, hogy széles „szárnyak" jelennek meg a várt és a mért Na_D spektrumvonal mindkét oldalán. Bár ezen szárnyak intenzitása kisebb volt, mint a Na_D csúcs milliomod része, kitűnő jel-zaj aránnyal detektálták azokat, így hozzárendelhetők voltak a gerjesztett Na-atom fluoreszcenciájához a $(F{\cdots}Na{\cdots}Na)^{\ddagger}$ átmeneti állapotban. Az eredményeket részletesen *Foth* és munkatársai írták le (1982).

A nyolcvanas években az ultragyors impulzuslézerek feltalálásával a kísérletek számára is elérhetővé vált a szubpikoszekundumos időtartomány. *Ahmed H. Zewail* az átmeneti állapot tranziens spektroszkópiájában alkalmazott technikai újításaiért szintén Nobel-díjat kapott 1999-ben. Megmérte a monomolekulás disszociációs folyamatok és néhány, az (5)-höz hasonló bimolekulás reakció különböző aktivált komplexeinek átmeneti spektrumát femtoszekundumos (10^{-15} s) időskálán. Az eredményeket többek között *Zewail* foglalta össze (1986 és 1994). Egy magyar monográfia is megjelent ebben a témában (*Keszei* 1999).

Az utolsó három évtized az átmenetiállapot-elmélet „diadalmenete" volt a kémiai kinetikában. Ez az elmélet máig alapjául szolgál mind az elvi magyarázatoknak, mind a gyakorlati számításoknak. Bár a jelenlegi számítások technikai részletei sokkal kifinomultabbak, mint amikor *Polányi* és *Eyring* kifejlesztették az elmélet alapjait, a lényege a mai napig változatlan. Egyelőre csak néhány eredmény született a Born–Oppenheimer-közelítés alkalmazása nélkül, a teljes reagáló rendszer időfüggő Schrödinger-egyenletének numerikus megoldásával. Ez a

megoldás mind a potenciális energiát, mind a rendszer aktuális trajektóriáját eredményül adja. A megoldás kevesebb közelítést tartalmaz, és sokkal precízebb eredményeket szolgáltat a sebességi együtthatóra. Ez a módszer azonban – legalábbis jelenleg – csak négynél nem több reagáló atomot tartalmazó rendszer esetén használható, mivel az alkalmazott numerikus számítások igen időigényesek. A numerikus módszerek terén várható további fejlődés és a számítás sebességének növelése valószínűleg lehetővé teszi a módszer kiterjesztését bonyolultabb molekulák esetére is. *Fang* és *Hammes-Schiffer* (1998) áttekintette az eljárást és tárgyalja azokat az eseteket, ahol az eredmények felülmúlják azt, ami a hagyományos átmenetiállapot-elmélet alapján számítható.

Az átmeneti állapottal és létrejöttével kapcsolatos számos közlemény olvasható a *Journal of Physical Chemistry* különszámában (*Laidler* és munkatársai., valamint *Noyes* és *Epstein*, 1983).

Köszönetnyilvánítás

A cikk eredetileg a „Polanyiana" című folyóirat 12. kötetének (2003) 63–74. oldalán jelent meg angol nyelven. A szerző köszönetét fejezi ki a Polanyiana szerkesztőbizottságának, hogy hozzájárult a magyar nyelvű változat közléséhez, valamint *Kassa Tündének* az eredeti cikk fordításáért.

FELHASZNÁLT IRODALOM

Arrhenius, Svante. 1889. „On the Reaction Velocity of the Inversion of Cane Sugar by Acids" Z. phys. Chem. *4*, 226.

Berthelot, Marcelin P. E. – St.Gilles L. P. 1862. Ann. Chim. *65*, 385.

Evans, Merdith G. – Polanyi, Michael. 1932. „Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution." Trans. Faraday Soc. *31*, 875.

Eyring, Henry. 1932. „The Activated Complex in Chemical Reactions." J. Chem. Phys. *3*, 107.

Fang, Jian-Yun – Hammes-Schiffer, Sharon. 1998. „Time-dependent self-consistent-field dynamics based on a reaction path Hamiltonian. I. Theory" J. Chem. Phys. *108*, 7085.

Foth, H. J. – Polanyi, John C. – Telle, H. H. 1982. „Emission from molecules and reaction intermediates in the process of falling apart" J. Phys. Chem. *86*, 5027.

Fowler, Ralph H. 1929. Statistical Mechanics. Cambridge: Cambridge University Press.

Herzfeld, Karl F. 1925. Kinetische Theorie der Wärme. (Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik) Braunschweig: F. Viewig und Sohn.

Keszei, Ernő (szerkesztő: *Csákvári, Béla*). 1999. Femtokémia: a pikoszekundumnál rövidebb reakciók kinetikája (A kémia újabb eredményei, Vol. 86). Budapest: Akadémiai Kiadó.

Laidler, Keith J. – King, M. Christine. 1983. „The Development of Transition-State Theory." J. Phys. Chem. *87*, 2657.

Lewis, Williams. C. McC. 1918. J. Chem. Soc. *113*, 47.

London, Fritz – Polanyi, Michael. 1930. „Über die atom theoretische Deutung der Adsorptions kärfte" Naturwissenschaften. *18*, 1099.

Marcelin, René. 1915. Annales de physique. *3*, 120.

Noyes, Richard M. – Epstein, Irving R. 1983. „Current Status of Transition-State Theory." J. Phys. Chem. *87*, 2664.

Pelzer, H. – Wigner, Eugene. 1932. „Über die Geschwindigkeitskonstante von Austauschreaktionen" Z. phys. Chem. *B15:* 445.

Pfaundler, L. 1867. „Beitrage zur chemischen Statik" Ann. der Physik und Chemie. *131*, 55.

Polanyi, Michael. 1920. „Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit" Z. Physik. *1*, 90.

Polanyi, Michael – Eyring, Henry. 1930. „Zur Berechnung der Aktivierungswärme." Naturwissenschaften *18*, 915.

Polanyi, Michael – Eyring, Henry. 1932. „Über einfache Gasreaktionen." Z. phys. Chem. *B12:* 279.

Polanyi, Michael – Wigner, Eugene. 1925. „Bildung und Zerfall von Molekulen" Z. Physik. *33:* 429.

Polanyi, Michael – Wigner, Eugene. 1928. „Über die Interferenz von Eigenschwingungen als Ursache von Energieschwankungen und chemischer Umsetzungen" Z. phys. Chem. *A139:* 439.

Tolman, Richard C. 1927. Statistical Mechanics. New York: Chemical Catalog Co.

van't Hoff, Jacobus H. 1884. Etudes de Dynamique Chimique. Amsterdam: F. Muller.

Wilhelmy, Ludwig F. 1850. „Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet" Pogg. Ann. *81*, 413, 499.

Zewail, Ahmed H. 1988. „Laser Femtochemistry" Science *266*, 1359.

Zewail, Ahmed H. 1994. „Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and their Transition States" J. Phys. Chem. (Centennial Issue) *100*, 12701.

ÖSSZEFOGLALÁS

Keszei Ernő: **Polányi Mihály úttörő szerepe a reakciókinetika legsikeresebb elméletének kialakulásában**

A kémiai kinetikában született korai felfedezések rövid összefoglalása után áttekintjük a reakciósebességi együttható elméleti alapon történő kiszámítására tett kísérleteket. Ezután részletezzük *Polányi Mihály* döntő szerepét a potenciálisenergia-felületek számításában, valamint az átmenetiállapot-elmélet (angolul *transition state theory,* TST) kifejlesztésében, ami a gyakorlatban is sikeresen használható sebességi együtthatók számítását lehetővé tette. A továbbiakban röviden ismertetjük az átmenetiállapot-elméletet, és foglalkozunk az átmeneti állapot újonnan kifejlesztett kísérleti megfigyelésével.

[Magy. Kém. Lapja, *60*, 361 (2005)]

SUMMARY

E. Keszei: **Michael Polanyi's Pioneering Contribution to the Most Successful Theory in Chemical Kinetics**

After a short discussion of early discoveries in chemical kinetics, the history of the attempt to calculate the rate coefficient from first principles is followed. *Michael Polanyi's* crucial role in the calculation of potential energy surfaces and the development of the transition state theory (TST) in a form that can be used to successfully calculate practically important rate constants is explained. A brief description of TST is outlined, and some recent experimental findings concerning the detection of the transient state are also given.

FELHÍVÁS

Az MKE Műszaki Kémiai Szakosztálya keretein belül 2005 őszétől *Kristályosítási és Gyógyszer-technológiai Szakcsoport* alakul, és kezdi meg munkáját. Minden, a téma iránt érdeklődő, a Csoport munkájában részt venni kívánó kolléga jelentkezését várjuk a következő címre:

Farkas Béla *8200 Veszprém, Stadion u. 24/A fsz. 1.* *e-mail: bfarkas@sednet.hu*